Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Diamine der aliphatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Hohen philosophischen Fakultät
der Landesuniversität Rostock
vorgelegt
von

Paul Graentz
aus
Königsberg i. Pr.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1896.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Erst in neuester Zeit hat das Thionylchlorid durch seine Einführung in die organische Chemie von Seiten A. Michaelis und seiner Schüler, bezw. durch Entdeckung der wohlcharakterisierten Thionylamine und ihrer Derivate, allgemeines Interesse erregt, zumal es den Bemühungen dieses Forschers[1] gelang, eine rationelle Darstellungsweise für chemisch reines Thionylchlorid aufzufinden.

Der französische Chemiker Persoz[2] untersuchte zuerst im Jahre 1849 die Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf Phosphorpentachlorid und erhielt hierbei eine farblose Flüssigkeit, die er als eine einheitliche Verbindung der beiden Komponenten ansah.

Ganz unabhängig von diesen Untersuchungen glaubte auch P. Kremers[3] unter denselben Be-

[1]) Annalen der Chemie 274, 184.
[2]) Comptes rendus de l'Acad. des Sciences 28, 86.
[3]) Annalen 70, 297.

dingungen einen Körper von der Zusammensetzung $PCl_5 . 2SO_2$ erhalten zu haben, den er schwefligsaures Phosphorsuperchlorid nannte und als eine farblose, wasseranziehende und stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 100° C. beschrieb. Mit Wasser behandelt sollte dieselbe Salzsäure, Schwefeldioxyd und Phosphorsäure bilden.

Erst H. Schiff[1] gelang es 1857, eine richtige Erklärung für dies Reaktionsprodukt abzugeben, indem er die bei 100° C. siedende Verbindung einer wiederholten Fraktionierung unterwarf, wodurch er einerseits eine bei 82° übergehende farblose Flüssigkeit erhielt, der er den Namen Thionylchlorid und die Formel $SOCl_2$ beilegte, gleichzeitig die Gruppe SO als Radikal - „Thionyl" bezeichnend. Andererseits bekam er bei 110° C. ein Destillat, das er als Phosphoroxychlorid erkannte. Er lieferte somit den Beweis, dass bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phosphorpentachlorid ein Gemisch von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid nach der Gleichung:

$$SO_2 + PCl_5 = POCl_3 + SOCl_2$$

entstanden war.

Schiff liess ferner Ammoniakgas auf Thionylchlorid einwirken, wobei er nach der Formel:

$$4\,NH_3 + SOCl_2 = SO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2\,NH_4Cl$$

einen dem Harnstoff analogen, schwefelhaltigen Körper: Thionylamid erhalten zu haben glaubte,

[1]) Annalen 102, 111.

den er aber seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht isolieren konnte, weshalb er in der Folge von der weiteren Untersuchung Abstand nahm.

A. Michaelis[1] wies dagegen später nach, dass sich so nur ein Gemenge von Chlorammonium, Schwefelstickstoff, schwefligsaurem und polythionsaurem Ammoniak bildete.

Der erste Chemiker, welcher das Radikal-Thionyl mit gutem Erfolge in die organische Chemie einführte, war Carius[2] im Jahre 1859. Er untersuchte die Einwirkung von $SOCl_2$ auf wasserfreie primäre Alkohole und gelangte so zu den Schwefligsäureestern, deren Bildung nach der allgemeinen Formel:

$$2\,R.OH + SOCl_2 = 2\,HCl + SO\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix}^{3}$$

vor sich ging.

Bei der Behandlung des Phenols mit $SOCl_2$ hoffte er einen analogen Körper von der Zusammensetzung $SO\begin{matrix}O.C_6H_5\\O.C_6H_5\end{matrix}$ zu bekommen, erhielt aber eine dicke, zähe, nicht einheitliche Flüssigkeit, die nicht weiter untersucht wurde.

Erst im Jahre 1890 zeigte Tassinari[4], dass sich bei dieser Reaktion unter Entweichen von Schwefeldioxyd und Salzsäure Dioxythiobenzol $S(C_6H_4.OH)_2$ neben einem Schwefel und Chlor enthaltenden Körper bildete.

---

[1]) A. Michaelis, Anorg. Chemie I, 641.

[2]) Annalen 111, 93.

[3]) R bedeutet ein Alkoholradikal.

[4]) Berichte der chem. Gesellsch. 23, Ref. 491,

Auf Anilin hatte schon 1857 H. Schiff[1] Thionylchlorid einwirken lassen und die so entstandene Verbindung irrtümlich als Thionylanilid $SO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}$ bezeichnet.

C. Böttinger[2] nahm 1878 den diesbezüglichen Versuch Schiffs wieder auf, Benzol als Lösungsmittel anwendend, und gelangte dabei neben salzsaurem Anilin, das sich abschied, zu einem dunkelgelben Öl, welches den stechenden Geruch des Chlorschwefels zeigte und infolgedessen von ihm dafür gehalten wurde. Es war somit auch Böttinger nicht möglich, Klarheit in dieser Sache zu schaffen, wiewohl er die richtige Verbindung: das Thionylanilin bereits unter Händen hatte, wie später A. Michaelis zeigte.

1883 liessen K. Heumann und P. Köchlin[3] $SOCl_2$ auf organische Säuren, wie Benzoësäure, Buttersäure, Zimtsäure einwirken und kamen so zu den Säurechloriden neben entweichender HCl und SO_2:

$$C_6H_5.COOH + SOCl_2 = C_6H_5.COCl + SO_2 + HCl.$$

Auch aus paratoluolsulfosaurem Natrium erhielten sie auf diese Weise das Paratoluolsulfochlorid.

Aus diesen Reaktionen geht hervor, dass $SOCl_2$ analog den Säurechloriden sein Chlor für die Hydroxyl-Gruppe an Säuren austauscht.

---

[1]) Annalen 102, 114.
[2]) Berichte XI, 1407.
[3]) Berichte XVI, 1625.

Die Engländer Charles E. Colby und Mc. Loughlin[1] gelangten 1886 durch Behandeln von Thionylchlorid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach der Gleichung:

$$2C_6H_6 + SOCl_2 = SO\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2HCl$$

unter Salzsäureentwickelung zu einem aus Petroläther krystallisierenden Körper: dem Diphenylsulfoxyd, auch Thionylbenzol genannt, das, mit Kaliumpermanganat oxydiert, das Diphenylsulfon $SO_2\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ lieferte.

In ganz analoger Weise erhielt Parker[2] aus dem Toluol, das Di - p - Tolylsulfoxyd $SO(C_6H_4 . CH_3)_2$, das durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung in Di-p-Tolylsulfid $S(C_6H_4 . CH_3)_2$ durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in Di-p-Tolylsulfon übergeführt werden konnte.

Bereits im Jahre 1866 hatte schon Saytzeff[3] Sulfoxyde der aliphatischen Kohlenwasserstoffe dargestellt, aber nicht unter Anwendung von $SOCl_2$, sondern durch Oxydation der Sulfide mittelst Salpetersäure. So erhielt er durch allmähliches Hinzufliessenlassen von Schwefelmethyl zu abgekühlter HNO_3 das salpetersaure Dimethylsulfoxyd, aus welchem durch kohlensauren Baryt oder ätzende

---

[1]) Berichte XX, 196.
[2]) Berichte XXIII, 1844.
[3]) Annalen 144, 148.

Alkalien das Dimethylsulfoxyd $SO(CH_3)_2$, nach Michaelis Thionylmethan genannt, frei wurde.

Wiewohl es nach den vorhergegangenen Angaben Carius, Colby-Loughlin und Parker ermöglicht hatten, das Radikal-Thionyl mit Hülfe des Thionylchlorids in organische Verbindungen einzuführen, gelangten die Thionylverbindungen doch erst durch die im Jahre 1889 von A. Michaelis gemachte Entdeckung der Thionylhydrazone und die von einer Reihe seiner Schüler im Laufe der nächsten Jahre zur Ausführung gebrachten Untersuchungen über Thionylamine zu wahrer Bedeutung und allgemeinem Interesse.

A. Michaelis[1] erhielt nämlich bei der Einwirkung von $SOCl_2$ auf Phenylhydrazin in ätherischer Lösung neben salzsaurem Phenylhydrazin das Thionylphenylhydrazon in schönen, schwefelgelben Prismen:

$$3\,C_6H_5NH.NH_2 + SOCl_2 = 2\,C_6H_5HN.NH_2.HCl + C_6H_5HN.N:SO.$$

Ebenso gelangte er zu dem Thionyläthylphenylhydrazon $C_6H_5N(C_2H_5).N:SO$, einer rötlich-gelben, öligen Flüssigkeit.

Diese Verbindungen sind gegen Wasser beständig, werden aber durch Alkalien in Hydrazin und schwefligsaures Salz gespalten.

Es verhält sich sonach das Thionylchlorid den Phenylhydrazinen gegenüber genau so wie ein Aldehyd. Infolgedessen lässt sich das Radikal Thionyl als

[1]) Berichte XXII, 2228.

Anhydrid des Aldehydrestes: H.SO.OH der hypothetischen schwefligen Säure ansehen.

A. Michaelis und J. Ruhl[1] untersuchten daraufhin die Einwirkung von Thionylchlorid auf eine grosse Anzahl von Hydrazinen und erhielten so eine stattliche Reihe von Thionylhydrazonen. Auch gelangten sie[2] zu diesen Körpern durch Einleiten von trockenem SO_2 in die mit Benzol verdünnten Hydrazine unter Erhitzen, wobei die zuerst gebildete Verbindung $R.HN.NH_2,SO_2$ unter Wasser-Abspaltung in das Thionylhydrazon R.NH.N:SO übergeht. Diese Reaktion beschränkt sich allerdings auf das Phenylhydrazin sowie auf das o- und p-Tolylhydrazin.

Eine dagegen auf alle primären und auch sekundären unsymmetrischen Hydrazine anwendbare Darstellungsweise[3] beruht auf der Verwendung von Thionylanilin an Stelle des Thionylchlorid. Die Umsetzung geht dann in folgender Weise vor sich:

$$C_6H_5.N:SO + R.HN.NH_2 = C_6H_5.NH_2 + R.HN.N:SO.$$

Hingegen führte, wie A. Michaelis und Bauch[4] zeigten, Thionylanilin bei der Behandlung mit symmetrischen sekundären Hydrazinen, z. B. mit Hydrazobenzol in alkoholischer oder ätherischer Lösung beim Erwärmen zu Azobenzol und Schwefel:

---

[1]) Annalen 270, 114.
[2]) Berichte XXIII, 474.
[3]) Berichte XXIV, 751 und Annalen 270, 120.
[4]) Annalen 274, 204.

$$2\,C_6H_5HN\,.\,NH\,.\,C_6H_5 + 2\,C_6H_5N:SO = 2\,H_2O + 2\,S + 3\,(C_6H_5)_2N_2.$$

Es übt somit in diesem Falle das Thionylanilin oxydierende Wirkung aus.

Im Jahre 1890 studierten Michaelis und Godschaux[1] die Einwirkung von Thionylchlorid auf in Äther gelöste tertiäre, aromatische Amine und glaubten auf diese Weise zu Thionylverbindungen zu gelangen. Statt dessen entstehen aber Thiokörper, indem das Thionylchlorid eine Spaltung in zweifach Chlorschwefel und Sulfurylchlorid erleidet: $2\,SOCl_2 = SCl_2 + SO_2Cl_2$, und der so frei gewordene Chlorschwefel die Bildung der Thioverbindung veranlasst, während das Sulfurylchlorid das Sulfosäurechlorid bildet, welches bei weiterer Behandlung in die freie Säure übergeht.

So wurde aus dem Dimethylanilin nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5\,.\,N(CH_3)_2 + 2\,SOCl_2 = S[C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2]_2 + C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\SO_2Cl\end{cases}$$

das Thiodimethylanilin erhalten, welches schon von Tursini[2] aus Persulfocyansäure und von Holzmann[3] aus Chlorschwefel und Dimethylanilin dargestellt war.

Versuche, das Thionyldimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu erhalten, waren er-

---

[1]) Berichte XXIII, 553 und Annalen 274, 177.
[2]) Berichte XVII, 586.
[3]) Berichte XX, 1636.

folglos, ebenso die Anwendung von Quecksilberdimethylanilin an Stelle der freien Base; im letzteren Falle entsteht vielmehr; durch Erhitzen mit HCl und nach Entfernen des Hg mit H_2S, durch Fällen mit Natronlauge ein methylamidiertes Triphenylsulfinchlorid: das Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3.SCl$.[1]

Eine ähnliche Reaktion wie die Bildung des Thiodimethylanilins nach Michaelis und Godchaux erfolgt nach Gauhe[2] bei der Einwirkung von $SOCl_2$ auf Zinkäthyl, wobei nicht Thionyläthan entsteht, sondern Schwefeläthyl:

$$3\,Zn(C_2H_5)_2 + 2\,SOCl_2 = 2\,ZnCl_2 + ZnO + (C_2H_5)_2O + 2\,(C_2H_5)_2S.$$

Acetessigester verhält sich dem Thionylchlorid gegenüber analog den tertiären aromatischen Aminen, indem nach B. Philips[3] Thiacetessigester gebildet wird.

Sekundäre aromatische Amine wirken ohne weiteres auf Thionylchlorid nicht ein. Durch Zusatz von Aluminiumchlorid aber gelang es Michaelis und Godchaux[4] in ätherischer Lösung wohlcharakterisierte Thionylverbindungen zu erhalten, bei denen die Gruppe SO die aromatischen Reste zweier Moleküle verbindet.

So wurde das Thionylmonomethylanilin $SO(C_6H_4.NH.CH_3)_2$ dargestellt, das durch Natrium in

[1]) Berichte XXIV, 758.
[2]) Annalen 143, 266.
[3]) Berichte XXIII, 561.
[4]) Berichte XXIII, 3019.

alkoholischer Lösung zu Thiomonomethylanilin $S(C_6H_4 . NH . CH_3)_2$ reduziert werden kann.

Im Jahre 1891 nahmen A. Michaelis und R. Herz[1] die von Böttinger 1878 angestellten Versuche wieder auf und gelangten durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin in Benzollösung unter Erhitzen auf dem Wasserbade zu dem Thionylanilin. Ebenso erhielten sie o- und p-Thionyltoluidin, während die entsprechende m-Verbindung von Siebert[2] dargestellt wurde.

Es ist somit möglich, in die primären aromatischen Amine an Stelle der beiden H-Atome ihrer Amidgruppe das zweiwertige Radikal-Thionyl des Thionylchlorid einzuführen unter Bildung des Thionylamins neben salzsaurem Amin:

$$3\,C_6H_5 . NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5N : SO + 2\,C_6H_5NH_2 . HCl.$$

Beim Erhitzen wirkt etwa noch vorhandenes freies Thionylchlorid zersetzend auf das salzsaure Amin, neues Thionylamin bildend und HCl entwickelnd:

$$C_6H_5NH_2 . HCl + SOCl_2 = C_6H_5N : SO + 3\,HCl.$$

Es können danach die Thionylamine[3] ebenso gut aus den salzsauren Aminen unter Erhitzen wie aus den freien Basen gewonnen werden. Sie stellen hellgelbe Flüssigkeiten dar, die entweder bei gewöhnlichem oder unter vermindertem Druck destillierbar sind. Von kaltem Wasser und verdünnten

---

[1]) Berichte XXXIII, 3480 und XXIV, 745.
[2]) Annalen 274, 226.
[3]) Annalen 274, 201.

Säuren werden sie unter allmählicher Auflösung nur langsam, von heissem H_2O schneller in Amin und Schwefeldioxyd gespalten:

$$C_6H_5N:SO + H_2O = C_6H_5NH_2 + SO_2.$$

Mit der Anzahl der vorhandenen CH_3-Gruppen in den höheren homologen Thionylaminen wächst ihre Beständigkeit gegen Wasser, so dass das Thionylmesidin bereits mit H_2O-Dämpfen fast unzersetzt übergetrieben werden kann, wie G. Junghans[1] bei der Untersuchung der 3 Thionyl-Xylidine, des -Amidins und -Mesidins konstatierte.

Mit wässerigen Alkalien wird unter lebhafter Erwärmung sofort Amin frei, während sich schwefligsaures Alkali bildet:

$$C_6H_5N:SO + 2\,NaOH = C_6H_5NH_2 + Na_2SO_3.$$

Durch diese Reaktion ist der Beweis gebracht, dass das Thionyl am Stickstoff hängt und nicht am Kohlenstoff. Ob der Schwefel der SO-Gruppe aber 2- oder 4wertig auftritt, ist bis jetzt noch nicht entschieden. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das letztere der Fall, zumal im Thionylchlorid der Schwefel auch 4wertig ist, wie aus der Überführung dieses Körpers mittelst Quecksilberdimethylanilins in Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid[2] hervorgeht, und somit ist die allgemeine Formel[3] eines Thionylamins: R.N:S:O.

C. Hümme[4] liess Thionylchlorid auf Aniline einwirken, die Cl-, Br-, J- und NO_2-Gruppen substituiert

[1]) Ann. 274, 233 u. Junghans, Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[2]) Michaelis u. Godchaux, Berichte XXIV, 756.
[3]) Michaelis, Berichte XXIV, 762.
[4]) Berichte XXIV, 754 und Annalen 274, 217.

enthielten und zeigte, dass diese auch normale Thionylamine liefern, die teils gut krystallisierende, teils ölige, aromatisch oder stechend riechende Verbindungen vorstellen.

Dagegen sind Aniline, in denen ein H-Atom durch die Hydroxyl- oder Karboxyl-Gruppe ersetzt ist, nach den Untersuchungen von Haegele[1] und Siebert[2] unfähig, Thionylamine zu liefern. Sobald aber an die Stelle des H der OH- bezw. COOH-Gruppe ein Alkyl tritt, liegt wiederum die Möglichkeit zur Bildung von normalen Thionylaminen vor. Es gelang somit nicht, ein Thionylamidophenol und eine Thionylamidobenzoësäure darzustellen, wohl aber ein Thionylanisidin und einige Thionylamidobenzoësäureester.

Auch wurden durch A. Herre[3] mittelst Thionylchlorid in Benzollösung den letzteren analoge Thionylverbindungen erhalten aus Estern ungesättigter und durch Nitrogruppen substituierter aromatischer Säuren; sobald aber im Säureester ein Hydroxyl vorhanden ist, verhält sich derselbe, keine Thionylverbindung liefernd, genau so wie das Amidophenol. Diese Thionylamidosäureester sind meist gut krystallisierte Körper, die mit kaltem Wasser nur langsam, dagegen mit heissem H_2O sofort in Schwefeldioxyd und den freien Ester gespalten werden.

---

[1]) Annalen 274, 243.
[2]) Annalen 274, 247.
[3]) Berichte XXVIII, 593.

A. Michaelis und O. Storbeck[1] untersuchten die Wirkung des Thionylchlorids auf primäre aliphatische Amine und erhielten so eine ganze Reihe aliphatischer Thionylamine. Dieselben entstehen aus Thionylchlorid und der freien Base in wasserfreier, ätherischer Lösung neben dem salzsauren Amin:

$$3RNH_2 + SOCl_2 = R.N:SO + 2RNH_2HCl.$$

Auch lassen sie sich aus Thionylanilin und einem aliphatischen Amin gewinnen:

$$C_6H_5N:SO + R.NH_2 = C_6H_5NH_2 + R.N:SO,$$

während Thionylchlorid auf die entsprechenden salzsauren Amine sehr wenig oder gar nicht einwirkt.[2]

Diese aliphatischen Thionylamine sind farblose oder gelbe, rauchende, stechend riechende Flüssigkeiten, die in ihren Eigenschaften den analogen aromatischen Verbindungen gleichen, nur mit dem Unterschiede, dass sie noch leichter als jene durch kaltes Wasser in Amin und Schwefeldioxyd gespalten werden und durch die Feuchtigkeit der Luft nach ganz kurzer Zeit in schwefligsaures Amin übergehen.

Schindler[3] ist in neuester Zeit damit beschäftigt, die Umsetzung von Thionylchlorid mit sekundären aliphatischen Aminen in alkoholischer Lösung zu studieren und hat bereits das Thionyldiäthylamin $\begin{matrix}(C_2H_5)_2N\\(C_2H_5)_2N\end{matrix}\!\!>\!SO$ als eine hellgelbe, unter vermin-

---

1) Berichte XXIV, 756 und Annalen 274, 187.
2) A. Michaelis, Annalen 274, 180.
3) Berichte XXVIII, 1016.

dertem Druck destillierbare Flüssigkeit erhalten, die durch Wasser und verdünnte Alkalien ganz allmählich, durch Säuren hingegen sofort in das freie sekundäre Amin und Schwefeldioxyd resp. schwefligsaures Salz zerlegt wird. Diese schwache Thionyl-Base entsteht also unter Zusammentritt zweier Moleküle Amin, in welche für die H-Atome der beiden Imid-Gruppen das 2wertige Thionylradikal eintritt.

Ganz ähnlich ist die Einwirkung von Thionylchlorid auf Piperidin[1] unter Bildung von Thionylpiperidin $\begin{matrix} C_5H_{10}N \\ C_5H_{10}N \end{matrix}\!\!>\!SO$, das sich ebenfalls als eine schwache Base erweist und dieselben Reaktionen wie der vorhin besprochene Körper zeigt. An der Luft geht es, Wasser aufnehmend, in Piperidinsulfit $C_5H_{10}NH \,.\, SO_2$ über, das auch durch Einleiten von Schwefeldioxyd in mit getrocknetem Äther verdünntes Piperidin entsteht.

Aus dem Benzylamin[2], welches den Übergang von der aliphatischen zur aromatischen Reihe bildet, war durch Thionylchlorid kein Thionylbenzylamin zu erhalten; es entstand vielmehr bei dieser Reaktion Benzaldehyd und salzsaures Benzylamin neben einem noch nicht genügend erforschten Körper von der Zusammensetzung NHS nach der Gleichung:

$$6\,C_6H_5CH_2 \,.\, NH_2 + 2\,SO\,Cl_2 = 2\,C_6H_5 \,.\, COH$$
$$+ 4\,C_6H_5CH_2 \,.\, NH_2 \,.\, HCl + 2\,NHS.$$

---

1) Michaelis, Berichte XXVIII, 1014.
2) Michaelis u. Storbeck, Annalen 274, 197.

G. Schroeter[1], der diesen Versuch noch einmal aufnahm, stellte fest, dass diese merkwürdige Verbindung beim Auflösen in Wasser wenig thioschwefelsaures und viel trithionsaures Ammonium bildet.

Auf Tolubenzylamine wirkt dagegen Thionylchlorid nach den Beobachtungen von Linow[2] so ein, dass zunächst leicht veränderliche Thionylamine entstehen, die erst bei höherer Temperatur in Toluylbenzaldehyd und NHS übergehen. Endlich liefern Homologe des Benzylamins, in denen ein H-Atom der CH_2-Gruppe durch Methyl oder Phenyl ersetzt ist, mit Thionylchlorid Thionylamine, die durch starkes Erhitzen in Ketone unter Bildung des NHS-Körpers umgesetzt werden.

Buntrock[3] untersuchte die Einwirkung von Thionylchlorid auf aromatische Diamine und fand, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die m- und p-Verbindungen sowohl bei Anwendung der freien Basen als auch ihrer salzsauren Salze (in wasserfreiem Benzol suspendiert) Bildung von Thionyldiaminen stattfindet. Dagegen liefern die o-Diamine und ihre salzsauren Salze mit Thionylchlorid wie auch mit Thionylanilin die sogenannten Piazthiole, z. B. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle S$, die bereits im Jahre 1889 Hinsberg[4] durch Erhitzen von

---

1) Berichte XXVI, 2136.
2) Linow, Inaug.-Diss. Rostock 1893.
3) Annalen 274, 259.
4) Berichte XXII, 2899.

wässeriger, schwefliger Säure oder Natriumbisulfitlösung mit den o-Diaminen erhalten hatte.

So wurden von Buntrock dargestellt einerseits das Piazthiol und Methylpiazthiol, andererseits das Thionyl-m- und p-Phenylendiamin, Thionyl-m-toluylendiamin und in Anschluss hieran das Thionylbenzidin, -tolidin und -diamidostilben.

Diese Thionyldiamine, die an Stelle von je zwei H-Atomen der beiden Amidgruppen je ein Thionyl enthalten, sind gut krystallisierende, in absolutem Alkohol, Äther und Petroläther lösliche Verbindungen, die durch kaltes H_2O langsam, schnell durch heisses Wasser oder wässerige Alkalien in Diamin und SO_2 resp. schwefligsaures Salz gespalten werden. Auch geht diese Zersetzung schon durch die Feuchtigkeit der Luft vor sich.

Frz. Düring[1] liess Thionylchlorid und Thionylanilin auf die Xylylendiamine einwirken; Thionylchlorid gab mit diesen salzsauren Diaminen braune, harzige Produkte; desgleichen auch mit den freien Basen unter starker Erwärmung und heftiger Reaktion, während in ätherischer Lösung nur eine sehr geringe Einwirkung stattfand.

Thionylanilin liefert dagegen mit m- und p-Xylylendiamin in ätherischer Lösung neben Ammoniak, Schwefel, Anilin, thioschwefelsaurem und etwas trithionsaurem Diamin in der Hauptsache

---

[1]) Berichte XXVIII, 601 u. Düring, Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Amidotoluylaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . NH_2\\COH\end{cases}$, der sich durch sein Hydrazon gut charakterisieren lässt.

o-Xylylendiamin hingegen giebt mit Thionylanilin nach Düring ausser Anilin, Schwefel, Ammoniak, schwefelsaurem und trithionsaurem Diamin ein Dihydroisoindol: $C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}NH$.

Es wird also durch Thionylanilin in der m- und p-Verbindung Ammoniak abgespalten unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff, während bei dem o-Körper Ammoniak-Austritt und eine Ringschliessung stattfindet.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Michaelis unterzog ich mich der Aufgabe, die Einwirkung von Thionylchlorid auf Diamine der aliphatischen Reihe zu studieren. Die Resultate meiner Untersuchungen erlaube ich mir im Folgenden darzulegen.

Experimenteller Teil.

A. Äthylendiamin.

Lässt man auf 1 Mol. Äthylenchlorid im Autoklaven 17—20 Mol. wässerigen Ammoniaks unter mehrstündigem Erhitzen auf 115—120° C. einwirken, so erhält man die relativ grösste Ausbeute an salzsaurem Äthylendiamin (127,6 % des Chlorids[1]), während bei Anwendung geringerer Ammoniakmengen hauptsächlich höher alkylierte Basen entstehen. Durch Destillation des erhaltenen salzsauren Salzes mit gepulvertem Natronhydrat und Natronkalk und Fraktionierung des Destillats wird das käufliche Äthylendiaminhydrat von der Zusammensetzung $C_2H_4 . N_2H_4 . H_2O$ dargestellt.

Eine solche Verbindung lag in dem mir von Herrn Prof. Dr. A. Michaelis gütigst für die ersten Versuche zur Verfügung gestellten Präparat der C. A. F. Kahlbaumschen Fabrik vor.

Da ich in der Folge eines wasserfreien Äthylendiamins bedurfte, so liess ich dasselbe nach

[1]) Kraut, Annalen der Chemie 212, 252.

A. W. v. Hofmanns[1] Angaben zunächst über Ätzkali einige Zeit stehen und behandelte die von der gebildeten Kalilauge vorsichtig abgegossene flüssige Base in einem Fraktionskölbchen, dessen Abflussröhre zugeschmolzen war, mit metallischem Natrium erst kalt, dann, sobald die Wasserstoffentwickelung aufhörte, unter Erhitzen am Rückflusskühler im Ölbade, wobei die zunächst gebildeten Flüssigkeitsschichten mit der Zeit zu einer festen krystallinischen Masse erstarrten, die über Natrium aus demselben Kölbchen nach Öffnen der zugeschmolzenen Ausflussröhre der Destillation unterworfen wurde. Das Destillat, noch einmal am Rückflusskühler mit Natrium behandelt und fraktioniert, erwies sich als vollkommen wasserfreies Äthylendiamin, das, mit den Angaben von O. Rhoussopoulos und Ferd. Meyer[2] übereinstimmend, bei 116,5° C. siedete und, im Kältegemisch zum Erstarren gebracht, bei + 8,5° C. schmolz.

Die klare, farblose, dicke Flüssigkeit von angenehm süsslichem Geruch ist in Benzol und Äther sehr schwer löslich, so dass sie sich mit denselben nicht in jedem Verhältnis mischen lässt. Auf Zusatz grösserer Äthermengen erhält man stets eine trübe Flüssigkeit. Äthylendiamin zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und geht leicht beim Stehen wieder in das Hydrat über.

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. VI, 310.

[2]) Annalen 212, 255.

Äthylendiamin und Thionylanilin.

Thionylanilin wurde nach der Vorschrift von A. Michaelis[1] durch Erhitzen gleicher Moleküle gepulverten, trocknen salzsauren Anilins und Thionylchlorids in der doppelten Menge wasserfreien Benzols am Rückflusskühler bis zur Beendigung der Salzsäureentwickelung, Abdestillieren des Benzols und Fraktionieren des Rückstandes erhalten. Die Reaktion ist dabei folgende:

$$C_6H_5NH_2.HCl + SOCl_2 = C_6H_5N:SO + 3HCl.$$

2 Moleküle (11,4 g) so dargestellten Thionylanilins, mit 100 ccm über Natrium getrockneten Äthers verdünnt, versetzte ich unter ständigem Schütteln mit 1 Mol. (2,4 g) wasserfreien Äthylendiamins. Es entstand sofort eine starke Trübung, die sich bald als gelber Niederschlag an den Wandungen des Gefässes festsetzte.

Nach zweistündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit trockenem Äther gut ausgewaschen. Derselbe erwies sich als sehr hygroskopisch, färbte sich schon auf dem Filter orange bis braun, löste sich vollständig in Wasser, gab mit salpetersaurem Silber einen zuerst weissen, schnell gelb, dann schwarz werdenden Niederschlag und erzeugte mit Salzsäure und Bariumchlorid eine schwache Trübung, die im Überschuss der Säure wieder verschwand.

Diese Reaktionen liessen auf ein thioschwefelsaures resp. trithionsaures Salz schliessen. Die

[1]) Berichte XXIV, 746.

Analyse führte jedoch zu keinem einheitlichen Resultat.

Das gelbgefärbte Filtrat des erhaltenen Niederschlages wurde durch Destillation vom Äther befreit, wobei die Farbe des Rückstandes plötzlich in rotbraun überschlug. Die zurückbleibende harzige Masse, mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure versetzt, destillierte ich mit Wasserdämpfen. Im Destillat setzten sich gelblich weisse Körnchen ab, die, aus Äther umkrystallisiert, sich als Schwefel mit einer ganz geringen Beimischung eines eigenartig riechenden, nicht näher zu bestimmenden Körpers erwiesen.

Zu weit besseren Resultaten gelangte ich unter Anwendung des Thionylchlorids an Stelle des Thionylanilins.

Thionylchlorid und Äthylendiamin.
Thionyläthylendiamin.

$$\begin{array}{l} CH_2 . N:SO \\ | \\ CH_2 . N:SO. \end{array}$$

Das hierzu erforderliche Thionylchlorid stellte ich nach der von A. Michaelis[1] aufgefundenen Synthese her durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in aus Chlor und Halbchlorschwefel erhaltenen Zweifach-Chlorschwefel und fraktionierte Destillation des so entstandenen Produktes.

[1]) Annalen 274, 184.

2 Mol. (17,8 g) dieses Thionylchlorids, mit getrocknetem Äther verdünnt, liess ich tropfenweise zu 3 Mol. (13,5 g) wasserfreien Äthylendiamins, das seinerseits in ca. 200 ccm trockenen Äthers suspendiert war und durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde, unter ständigem Umschütteln hinzufliessen. Es entstand dabei unter lebhafter Reaktion sofort ein hellgelber Niederschlag, der sich als salzsaures Äthylendiamin erwies, während das gebildete Thionylathylendiamin in der ätherischen Lösung verblieb. Sonach wirkte also zunächst das Thionylchlorid auf ein Molekül Diamin ein:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array} + 2\,SOCl_2 = \begin{array}{l} CH_2.N:SO \\ | \\ CH_2.N:SO \end{array} + 4\,HCl$$

unter Bildung des Thionyldiamins und Freiwerden von Salzsäure, die dann an die noch vorhandenen 2 Mol. Diamin als salzsaures Salz gebunden wurde:

$$2\ \begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array} + 4\,HCl = 2\ \begin{array}{l} CH_2.NH_2.HCl \\ | \\ CH_2.NH_2.HCl. \end{array}$$

Um den etwas voluminösen Niederschlag leichter von der ätherischen Flüssigkeit trennen zu können, erhitzte ich das Ganze ½ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter peinlichster Abhaltung von feuchter Luft.

Nach dem Erkalten wurde das salzsaure Äthylendiamin auf ein Filter gebracht und schnell mit getrocknetem Äther ausgewaschen.

Da hierzu grössere Mengen erforderlich waren, so führte ich bei dem nun folgenden Abdestillieren

des Äthers das Filtrat mittelst eines mit Chlorcalciumrohr oben verschlossenen und durch Gummikork in den Hals eines kleinen Fraktionskölbchens eingepassten Tropftrichters portionenweise in das Kölbchen über.

Auf diese Weise war einerseits der Abschluss feuchter Luft ermöglicht, andererseits konnte ohne Substanzverlust der Destillationsrückstand, welcher aus einer dickflüssigen, rotbraunen Masse bestand, direkt aus dem von vornherein angewandten kleinen Kölbchen im Vakuum fraktioniert werden.

Hierbei gingen zunächst die letzten Spuren von Äther und etwas unzersetztes Thionylchlorid über, dann zwischen 92—95° C. ein noch chlorhaltiges Thionylamin, endlich bei 25 mm Druck und 100° C. das reine Thionyläthylendiamin.

Dasselbe stellt eine klare, hellgelbe, nicht leicht bewegliche, specifisch schwere Flüssigkeit von stechendem Geruch dar, die, in Wasser gegossen, zunächst als schweres Öl untersinkt, dann aber allmählich in Lösung geht.

Die wässerige Lösung gab auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat keine Chlorreaktion, die auf eine Verunreinigung mit Thionylchlorid hindeuten würde.

Beim Stehenlassen oder Erwärmen der wässerigen Lösung tritt eine Umsetzung ein unter Freiwerden von Schwefeldioxyd. Wahrscheinlich bildet sich hierbei nach der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2.N{:}SO \\ | \\ CH_2.N{:}SO \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_2.NH_2.SO_2 \\ | \\ CH_2.NH_2.SO_2 \end{array}$$

intermediär Äthylendithionaminsäure, welche sofort unter SO_2-Abspaltung weiter in Äthylenmonothionaminsäure übergeht und schliesslich Äthylendiamin hinterlässt.

Dieselbe Zersetzung tritt bei Einwirkung feuchter Luft auf das Thionyldiamin ein, weshalb auch die Ausbeute desselben selbst bei peinlichstem Luftabschluss immerhin eine relativ geringe ist.

Beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Schwefelsäure wird Schwefeldioxyd durch den Geruch wahrnehmbar.

Thionyläthylendiamin, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zum Erstarren gebracht, schmilzt bei $+ 5{,}5^0$ C.

Trotz guten Verschlusses färbt sich die Verbindung schon nach einigen Stunden dunkel-gelb bis bräunlich und geht in wenigen Tagen in eine dunkelbraune, zähe, harzige Masse über, die sich dann nur noch unvollkommen in Wasser löst.

Die sofort nach der Darstellung ausgeführte Analyse, welche durch dreistündiges Erhitzen mit Brom und Wasser im eingeschmolzenen Rohr im Schiessofen bei 150^0 C., Verdampfen des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade, Zufügen von etwas HCl und Fällen mit Chlorbarium bewerkstelligt wurde, lieferte in 0,4053 g Substanz 1,238 g $BaSO_4$, entsprechend 0,170 S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 42,1 %.	S = 41,96 %.

So war es mir gelungen, ebenso wie Buntrock[1] bei den m- und p-Verbindungen der aromatischen Diamine zeigte, durch $SOCl_2$ in einem aliphatischen Diamin je 2 H-Atome der beiden Amidogruppen durch je einen 2wertigen Thionylrest SO zu ersetzen.

Über die Einwirkung des Thionyläthylendiamins in alkoholischer Lösung auf Aldehyde und über die daraus entstandenen Kondensationsprodukte will ich in dem Folgenden unter Benzaldehydäthylenmonothionaminsäure berichten.

Thionylchlorid und salzsaures Äthylendiamin.

Da, wie bereits in der Einleitung weiter ausgeführt, einerseits in der aromatischen Reihe die m- und p-Verbindungen der salzsauren Diamine mit Thionylchlorid in Benzollösung wohlcharakterisierte Thionylamine liefern, während die o-Körper unter SO_2-Austritt Piazthiole bilden, andererseits aber Thionylchlorid auf aliphatische salzsaure Amine nicht einwirkt, schien es von Interesse, zu sehen, wie sich unter gleichen Verhältnissen die aliphatischen salzsauren Diamine diesem Körper gegenüber verhielten.

Ich brachte zu diesem Zweck den bei der Darstellung des Thionyläthylendiamins als Nebenprodukt gewonnenen Niederschlag von salzsaurem Äthylendiamin in Anwendung.

---

[1]) Annalen 274, 259 ff. und Buntrock, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

1 Molekül (3,3 g) dieses mit Äther gut ausgewaschenen und getrockneten Salzes, in etwa 100 ccm wasserfreien Benzols suspendiert, wurde in einem Glaskolben mit 2 Mol. (6 g) Thionylchlorid versetzt und dieses Gemisch 3 Tage lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt.

Die Umsetzung konnte nun in folgender Weise vor sich gehen:

$$\begin{matrix} CH_2.NH_2,HCl \\ | \\ CH_2.NH_2.HCl \end{matrix} + 2SOCl_2 = 6HCl + \begin{matrix} CH_2.N{:}SO \\ | \\ CH_2.N{:}SO. \end{matrix}$$

Es wäre eventl. auch in zweiter Phase eine Zersetzung des Thionyläthylendiamins in

$$\begin{matrix} CH_2.N \\ | \quad \diagdown \\ CH_2.N \quad \diagup \end{matrix} S + SO_2$$ anzunehmen gewesen.

Ein Entweichen von Salzsäure war unmerklich. Am vierten Tage wurde die bräunlich gefärbte Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltriert. Letzterer getrocknet, zeigte, im Reagensglase erhitzt, unter starker Rauchentwickelung Verkohlung, löste sich nicht vollständig in Wasser und gab auf Zusatz von Natronlauge eine flockige Trübung. Der ätherische Auszug hinterliess auf dem Uhrglase einen minimalen Beschlag, der nicht weiter untersucht werden konnte.

Das Filtrat dagegen wurde vom Benzol und dem überschüssigen Thionylchlorid durch Destillation befreit und der bei 90° C. nicht übergegangene dunkelbraune Rückstand im Vakuum destilliert.

Bei 10 mm Druck und 95° C. gingen dann einige Tropfen einer gelben Flüssigkeit über, die

in Wasser gebracht, zunächst in demselben untersank, beim Schütteln aber allmählich in Lösung ging. Diese wässerige Lösung liess beim Erhitzen Schwefeldioxyd entweichen und gab, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, beim Kochen deutliche Blaufärbung von herübergehaltenem, angefeuchtetem roten Lackmuspapier.

Diese Reaktionen liefern den Beweis, dass thatsächlich Thionyläthylendiamin — wenn auch nur in geringer Menge — bei dieser Synthese gebildet wurde.

Es blieb nun noch zu konstatieren, ob auch in der aliphatischen Reihe ein piazthiolartiger Körper entstehen könnte.

Zu diesem Zweck erhitzte ich gesättigte, wässerige Schwefeldioxydlösung mit Äthylendiamin im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden lang im Schiessrohre auf 165° C. Es schied sich dabei aus der ursprünglich klaren, farblosen Flüssigkeit ein schweres, braunes Öl ab, das nach dem Öffnen der Röhre zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte, welche, auf einem Platinblech erhitzt, sich als Schwefel erwies.

Die sauer reagierende Flüssigkeit dagegen wurde mit Äther ausgezogen, dann alkalisch gemacht und wiederum mit Äther extrahiert. In beiden Fällen verdunstete der Äther ohne jeglichen Rückstand.

Es tritt demnach bei der Einwirkung von Schwefel-

dioxyd auf Äthylendiamin eine Reduktion des ersteren ein, ebenso wie dies Hinsberg[1] für Selendioxyd gezeigt hat.

Thionaminsäuren.

A. Michaelis[2] erhielt beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Thionylanilin und Anilin unter Zusatz von etwas Wasser oder feuchtem Äther einen Körper, der gewöhnlich wenn auch nicht ganz richtig Anilinsulfit genannt wird, nach der Formel:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5N:SO + H_2O = 2\,C_6H_5NH_2, SO_2.$$

Denselben Körper hatte schon im Jahre 1866 H. Schiff[3] dargestellt durch Einleiten von SO_2 in mit Äther verdünntes Anilin, wobei nach seiner Ansicht die Verbindung, solange sie in dem mit Schwefeldioxyd übersättigten Äther verblieb, die Zusammensetzung $C_6H_5.NH_2, SO_2$ besass; herausgenommen aber unter SO_2-Abspaltung in die erste Verbindung überging.

Den aus gleichen Molekülen Amin und Schwefeldioxyd bestehenden Körper gewann P. Boessneck[4] aus SO_2 und wässerigem Anilin, Schiff[5] dagegen, indem er die Verbindung $2\,C_6H_5.NH_2, SO_2$ in mit SO_2 gesättigtem Äther suspendierte.

---

[1]) Berichte XXII, 2896.
[2]) Berichte XXIV, 749.
[3]) Annalen 140, 125.
[4]) Berichte XXI, 1910.
[5]) Annalen 140, 126.

In der Folge stellte A. Michaelis[1] in Gemeinschaft mit mehreren seiner Schüler zahlreiche analoge Körper aus aromatischen wie auch aus aliphatischen Aminen dar einerseits durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die in wasserfreiem Äther gelösten Amine, andererseits durch Zersetzen von Thionylaminen mittelst wasserhaltiger Ingredienzien und gelangte in den meisten Fällen zu je zwei verschiedenen Verbindungen, von denen die einen aus 1 Mol. Amin und 1 Mol. SO_2 bestehend, Thionaminsäuren genannt werden, während die anderen, aus 2 Mol. Amin und 1 Mol. Schwefeldioxyd zusammengesetzt, als Salze dieser Säuren anzusehen sind, nicht aber, wie Michaelis[2] früher glaubte, eventl. auch als den hydroxylierten Harnstoffen analoge Körper.

Die Konstitutionsformel ist demnach für die ersteren: $R.N\begin{matrix}SO_2H\\H\end{matrix}$, dagegen für die letzteren: $R.N\begin{matrix}SO_2.NH_3.R\\H\end{matrix}$.

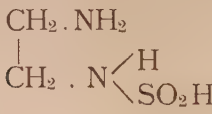
Auch bei den aromatischen Diaminen giebt es solche Verbindungen. Buntrock[3] erhielt z. B. eine m-Phenylenmonothionaminsäure $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\N\begin{matrix}H\\SO_2H\end{matrix}\end{matrix}$ und Frz. Düring[4] drei Xylylendithionaminsäuren,

[1]) Annalen 274, 182.
[2]) Berichte XXIV, 749.
[3]) Annalen 274, 260.
[4]) Berichte XXVIII, 604.

die entweder schon beim Stehen oder erst beim Umkrystallisieren leicht in die entsprechenden Monothionaminsäuren übergingen.

Mir fiel nun die Aufgabe zu, die Thionaminsäuren der aliphatischen Diamine zu erforschen.

Schwefeldioxyd und Äthylendiamin. Äthylenmonothionaminsäure.



Schwefeldioxyd wirkt auf wasserfreies Äthylendiamin ohne Verdünnungsmittel sehr energisch ein, indem vorübergehend eine weisse Fällung entsteht, die beim weiteren Einleiten des Gases sofort in eine schwarzbraune, erst zähflüssige, später fest werdende harzige Masse übergeht, aus der trotz wiederholter Versuche ein krystallisierender Körper nicht zu erhalten war.

Infolgedessen wurde das Äthylendiamin mit getrocknetem Äther stark verdünnt und in einer Kältemischung abgekühlt. Das Schwefeldioxyd entwickelte ich durch Zutropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure zu Natriumbisulfitlösung. Getrocknet wurde das Gas mit Schwefelsäure und einem Chlorcalciumturm, der gleichzeitig die bei stürmischer Entwickelung eventl. mitgerissene Schwefelsäure zurückhalten sollte.

Es entstand sogleich ein weisser, krystallinischer

Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit gelb färbte. Das Einleiten wurde fortgesetzt, bis der Geruch des Diamins verschwunden war, und der Äther stark nach Schwefeldioxyd roch.

Den Niederschlag brachte ich auf ein Filter und wusch ihn mit getrocknetem Äther gut aus, wobei sich schon ein Feuchtwerden der Verbindung bemerkbar machte.

Getrocknet wurde der Niederschlag im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Derselbe, an der Luft ständig SO_2 aushauchend, erwies sich als sehr hygroskopisch, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig und in Äther gar nicht löslich.

Die Verbindung schmilzt nicht ohne Zersetzung; selbige macht sich durch Gasentwickelung und Schwärzung geltend.

Die Schwefelbestimmungen wurden in folgender Weise bewerkstelligt: Die in einem Röhrchen abgewogene Substanz mit einigen Grammen einer reinen aus Natriummetall bereiteten Lauge in einem mit Glasstöpsel gut verschlossenen Gefäss zersetzt, wurde durch Brom und Wasser oxydiert. Das Ganze, in ein Becherglas gegossen und mit Wasser nachgespült, befreite ich durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom überschüssigen Brom und fällte, auf Zusatz von Salzsäure bis zur vollständigen Entfärbung erhitzt, noch heiss mit Chlorbariumlösung.

Die gleich vorgenommene Analyse ergab:

in 0,188 g Substanz 0,4064 g $BaSO_4$,

eine etwas später angestellte:

in 0,3275 g Substanz 0,6566 g $BaSO_4$,

eine dann folgende:

in 0,171 g Substanz 0,3381 g $BaSO_4$,

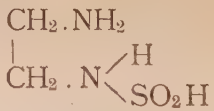
eine vierte endlich:

in 0,223 g Substanz 0,421 g $BaSO_4$.

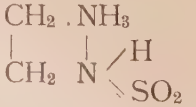
Berechnet:	Gefunden:
für $C_2H_4.N_2H_4.S_2O_4$	I. S = 29,6 %.
S = 34 %.	II. „ = 27,5 „
für $C_2H_4.N_2H_4.SO_2$	III. „ = 26,9 „
S = 25,8 %.	IV. „ = 25,91 „

Aus diesem Analysenbefund liess sich der Schluss ziehen, dass zunächst die sehr unbeständige Äthylendithionaminsäure gebildet wird, die durch allmähliches Abspalten von Schwefeldioxyd in die beständigere Äthylenmonothionaminsäure, der man auch analog der obigen Bezeichnung den Namen Äthylendiaminsulfit beilegen kann, übergeht.

Dieser Verbindung kommt entweder die Konstitutionsformel:



oder unter Annahme eines Ringschlusses und Fünfwertigkeit des Stickstoffs diese:



zu.

Additionsprodukte der Thionaminsäuren mit aromatischen Aldehyden.

H. Schiff[1] war der erste, der die Einwirkung der Sulfite einiger organischer Basen auf Aldehyde studierte und fand, dass sie mit denselben analoge Additionsprodukte geben wie die Sulfite der Alkalien.

So liess er auf wasserfreies Anilinsulfit in ätherischer Lösung Acetaldehyd einwirken und gelangte zu einem Körper von der Formel:

$$C_6H_5.NH_2.CH_3.COH.SO_2.$$

Bei Anwendung von Benzaldehyd dagegen kam er zu einer Verbindung, welcher er die Zusammensetzung:

$$2\,C_6H_5.NH_2, 2\,C_6H_5.COH, SO_2$$

zuschrieb.

A. Michaelis[2] zeigte, dass ein von ihm aus gleichen Molekülen Thionylanilin, Anilin und Benzaldehyd in wasserhaltiger alkoholischer Lösung nach der Gleichung:

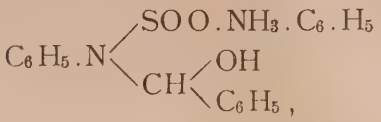
$$C_6H_5N{:}SO + C_6H_5NH_2 + C_6H_5.COH + H_2O = 2\,C_6H_5NH_2, C_6H_5.COH, SO_2$$

erhaltener Körper, den er schwefligsaures Benzanilin nannte, identisch sei mit dem von Schiff aufgefundenen und wies nach, dass beiden die Formel $2\,C_6H_5NH_2, C_6H_5.COH, SO_2$ zukäme.

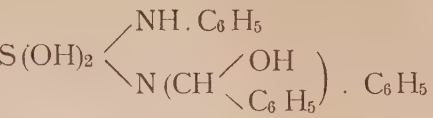
Diese Verbindung ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, schwer in Äther löslich.

[1]) Annalen 140, 127 und 210, 128.
[2]) Berichte XXIV, 749.

Was die Konstitution dieses Körpers anbelangt, so ist derselbe nach A. Michaelis[1] entweder als Additionsprodukt des Anilinsalzes der Phenylthionaminsäure:



was das wahrscheinlichste ist, oder unter Zugrundelegung der hydroxylierten Harnstoffformel als:



aufzufassen.

Im Anschluss hieran wurden zahlreiche analoge Körper von A. Michaelis[2] und seinen Schülern dargestellt.

Die korrespondierenden Verbindungen der aliphatischen Reihe dagegen erhielt A. Michaelis[3] sowohl aus gleichen Molekülen Thionylamin und Aldehyd in wässeriger alkoholischer Lösung:

$$R.N{:}SO + C_6H_5.COH + H_2O = R.NH_2.SO_2.C_6H_5\,COH$$

als auch aus gleichen Teilen Thionaminsäure und Aldehyd in ätherischer oder alkoholischer Lösung:

$$R.NH_2.SO_2 + C_6H_5\,COH = R.NH_2.SO_2.C_6H_5\,COH.$$

---

[1]) Berichte XXIV, 751.
[2]) Annalen 274, 218 ff.
[3]) Annalen 274, 194.

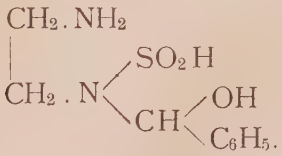
Auch wurden Additionsprodukte analoger Zusammensetzung aus den Thionaminsäuren der Diamine der aromatischen Reihe dargestellt, so Benzaldehyd-o-, -m- und -p-Xylylenmonothionaminsäure[1], die nicht schmelzen und in heissem Alkohol unter teilweiser, in heissem Wasser unter vollständiger Zersetzung löslich sind.

Alle diese Additionsprodukte werden durch Wasser, noch schneller durch Säuren und Alkalien in die Komponenten gespalten.

Mir fiel die Aufgabe zu, an der Hand des Äthylen- und Trimethylendiamins diese Verbindungen in der aliphatischen Reihe klar zu legen.

Da ich bei der Darstellung des Thionyläthylendiamins, wie oben angegeben, eine nur sehr geringe Ausbeute erhalten hatte, so ging ich in den meisten Fällen von der freien Base aus. Die erhaltenen Resultate sollen in dem Folgenden mitgeteilt werden.

Benzaldehyd-Äthylenmonothionaminsäure oder Benzaldehyd-Äthylendiaminsulfit.



Durch Zutropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure zu Natriumbisulfitlösung entwickeltes und durch Schwefelsäure und Chlorcalcium ge-

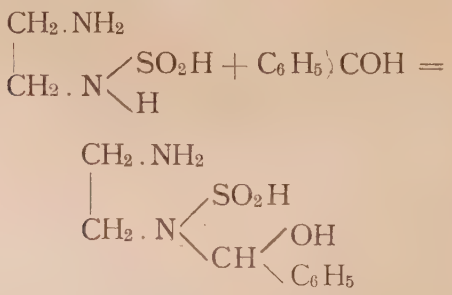
[1]) Düring, Berichte XXVIII, 604.

trocknetes Schwefeldioxyd wurde in eine mittelst Eiswassers gekühlte Lösung von 1 Mol. (3 g) wasserfreien Äthylendiamins in absolutem Alkohol eingeleitet. Es entstand hierdurch zunächst ein weisser Niederschlag, der im Überschuss des SO_2 in Lösung ging.

War dieser Moment erreicht, so wurde die Einleitung unterbrochen; der Geruch nach Diamin war verschwunden, und die alkoholische Lösung mit Schwefeldioxyd gesättigt.

Beim Hinzufügen von 1 Mol. (5,3 g) Benzaldehyd trat keine Veränderung ein. Beim Abdampfen des Alkohols dagegen blieb ein gelblich weisses Pulver zurück, das mit Äther ausgewaschen, aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die nach der Gleichung:



entstandene Benzaldehydäthylenmonothionaminsäure stellt kleine weisse Blättchen dar vom Schmelzpunkt 169° C. Sie ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Äther, Benzol und Petroläther gar nicht löslich. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung er-

folgt eine Spaltung der Verbindung in ihre Komponenten unter Auftritt von Benzaldehyd-Geruch. Langsamer geht diese Zersetzung vor sich beim Stehenlassen einer kalt bereiteten wässerigen Lösung.

Schwefelsäure verursacht sofort einen Zerfall in Amin, Benzaldehyd und Schwefeldioxyd, von denen die beiden letzteren durch den Geruch wahrnehmbar werden.

Die unter Anwendung von chromsaurem Blei ausgeführten Analysen zeigten, dass der vorliegende Körper aus gleichen Molekülen Base, Aldehyd und Schwefeldioxyd zusammengesetzt war.

0,238 g Substanz ergaben 0,4073 CO_2 und 0,1372 H_2O.

0,188 g Substanz ergaben bei 17° C. und 770 mm Druck 18,5 ccm Stickstoff.

Die Schwefelbestimmung mit Brom und Wasser lieferte in 0,1202 g Substanz 0,13 g $BaSO_4$.

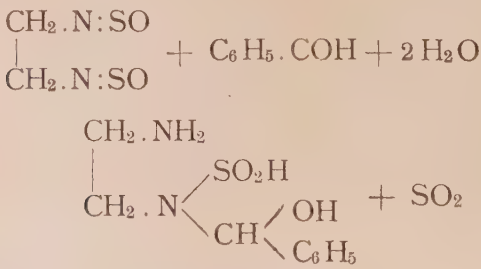
	Berechnet:	Gefunden:
C	= 46,96 %.	46,63 %.
H	= 6,09 „	6,38 „
N	= 12,17 „	11,57 „
S	= 13,91 „	14,1 „
O	= 20,87 „	
	100,00	

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob die so aus der freien Base direkt erhaltene Verbindung auch aus dem Thionyldiamin entstehen würde.

Zu diesem Zweck löste ich etwas von dem oben beschriebenen Thionyläthylendiamin in Alkohol und fügte einige Tropfen Benzaldehyd hinzu. Nach kurzer Zeit bildete sich unter ziemlich starker Erwärmung ein gelblich weisser, schmieriger Niederschlag, der bald krystallinisch fest wurde. Derselbe, mit Äther solange ausgewaschen, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden war, krystallisierte aus heissem absoluten Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 169° C. aus. Dieselben waren in H_2O sehr leicht, schwer löslich dagegen in kaltem Alkohol und unlöslich in Äther.

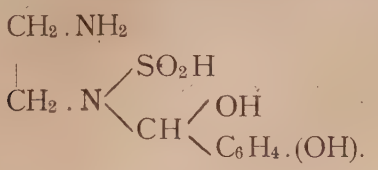
Die wässerige Lösung mit Schwefelsäure erwärmt zeigte Schwefeldioxyd- und Benzaldehyd-Geruch.

Es war somit aus dem Thionyläthylendiamin mit Benzaldehyd unter Aufnahme von Wasser aus dem Alkohol und Abspaltung von SO_2 auch Benzaldehydäthylenmonothionaminsäure nach der Gleichung:



entstanden.

Salicylaldehydäthylenmonothionaminsäure.



Die ein Mol. (1,5 g) wasserfreies Äthylendiamin enthaltende alkoholische Lösung, welche mit Schwefeldioxyd gesättigt und mit 1 Mol. (3,0 g) Salicylaldehyd versetzt war, nahm beim längeren Stehen Syrupskonsistenz an, ohne eine feste Verbindung abzuscheiden. Einem Kältegemisch ausgesetzt, erstarrte ein Teil der Flüssigkeit zu einer hellgelben, amorphen Masse, die aber schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder zähflüssig wurde.

Erst auf Zusatz von Äther schied sich der neue Körper ab, der schnell auf Thonplatten gestrichen und im Exsikkator getrocknet wurde. In heissem absoluten Alkohol gelöst, fiel die Verbindung als hellgelbes, krystallinisches Pulver aus.

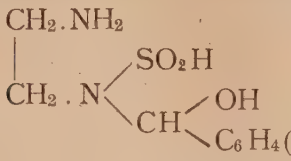
Dasselbe ist hygroskopisch, in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich, während es von Äther gar nicht aufgenommen wird. Die wässerige Lösung lässt beim Erhitzen Schwefeldioxyd entweichen. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, tritt Geruch nach Salicylaldehyd und Schwefeldioxyd auf, während sich die Flüssigkeit entfärbt.

Der Schmelzpunkt war nicht genau zu bestimmen, da der Körper schon bei 72° C. unter Gasentwickelung sich zersetzte, während er erst bei 120° C. vollkommen klar geschmolzen war.

Eine Bestimmung des Schwefels ergab in 0,2357 g Substanz 0,231 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0317 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13 %.	S = 13,4 %.

Anisaldehydäthylenmonothionaminsäure.



1 Mol. (3,0 g) wasserfreien Äthylendiamins mit absolutem Alkohol verdünnt und unter Abkühlen mit Schwefeldioxyd gesättigt, gab auf Zusatz von 1 Mol. (6,8 g) Anisaldehyd nach kurzer Zeit einen mikrokrystallinischen Niederschlag von Anisaldehydäthylendiaminsulfit.

Derselbe wurde auf ein Filter gebracht, gut mit absolutem Alkohol ausgewaschen und einige male aus heissem Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant 166° C. betrug.

Die so erhaltene Verbindung stellt sehr kleine weisse Nädelchen dar und zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie die beiden vorher beschriebenen analogen Körper.

Schwefelsäure bewirkt Zerfall in die Komponenten unter Schwefeldioxyd- und Anisaldehyd-Geruch.

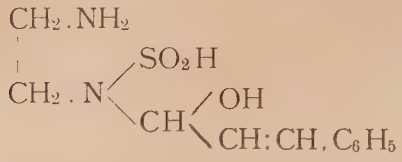
Die Analyse lieferte in 0,1726 g Substanz 0,2896 CO_2 und 0,10 H_2O, entsprechend 0,079 C und 0,011 H.

0,2335 g Substanz ergaben bei 14° C. und 747 mm Druck 21,5 ccm N.

0,196 g Substanz gaben 0,173 $BaSO_4$ = 0,0237 S.

Berechnet:		Gefunden:
C =	46,15 %	45,8 %
H =	6,16 „	6,37 „
N =	10,77 „	10,64 „
S =	12,3 „	12,12 „
O =	24,62 „	
	100,00	

Zimtaldehydäthylenmonothionaminsäure



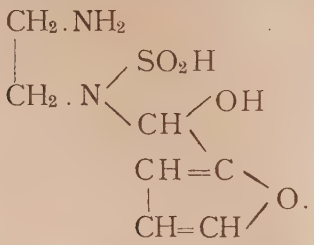
entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. (3,3 g) Zimtaldehyd auf 1 Mol. (1,5 g) mit Schwefeldioxyd gesättigten Äthylendiamins in alkoholischer Lösung nach kurzer Zeit als schwach gelb gefärbter Niederschlag, der durch Waschen mit Äther von dem anhaftenden Schwefeldioxyd befreit und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Versuche, denselben umzukrystallisieren, blieben erfolglos.

Der Schmelzpunkt liess sich nicht genau bestimmen, da die Verbindung unter Gasentwickelung stark aufschäumte, bevor sie bei 165° C. vollkommen klar geschmolzen war.

Eine Schwefelbestimmung ergab in 0,1542 g Substanz 0,1337 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,5 %.	S = 11,9 %.

Furfuroläthylenmonothionaminsäure.



Beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Äthylendiamin (3,0 g), das mit Schwefeldioxyd gesättigt war, und Furfurol (4,8 g) in alkoholischer Lösung schied sich aus der braunen Flüssigkeit nach einigen Stunden eine schmierige Masse ab, die auf Thonplatten gestrichen und mit Äther übergossen nach einigen Tagen im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure und Natronkalk zur Trockne gebracht wurde. Letzteren brachte ich in Anwendung, um der Verbindung das freie, überschüssige Schwefeldioxyd zu entziehen.

Das so erhaltene, schmutzig braune Pulver wurde in einer grösseren Menge heissen Alkohols gelöst, aus dem es bei langsamem Verdunsten der Lösung in kurzen gelbbraunen, zu Sternen vereinigten Nadeln auskrystallisierte.

Dieselben wiesen den Schmelzpunkt 153° C. auf

und zeigten genau dieselben Eigenschaften, wie die Benzaldehydäthylenmonothionaminsäure.

Die Verbrennung mit Bleichromat ergab in 0,2612 g Substanz 0,3659 CO_2 und 0,1326 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 38,18 %.	C = 38,2 %.
H = 5,45 „	H = 5,6 „

Versuche, analog den Aldehydadditionsprodukten solche mit Ketonen zu erhalten, misslangen, da immer wieder die Ausgangsmaterialien erhalten wurden.

B. Trimethylendiamin.

Nachdem Niederist[1]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Trimethylenbromid Bromverbindungen kompliziert zusammengesetzter Basen erhalten und die Bildung von Trimethylendiamin mittelst dieser Reaktion vollkommen in Abrede gestellt hatte, nahmen Lellmann und Würthner[2] diese Versuche wieder auf und zwar mit einem grossen Überschuss von alkoholischem Ammoniak (20 Mol.) im Autoklaven unter 10stündigem Erhitzen auf 100° C. Der Erfolg war ein recht zufriedenstellender.

Fast zu gleicher Zeit erschien eine Abhandlung von E. Fischer und Koch[3] über Trimethylendiamin, nach deren Vorschrift ich diese später auf die Thionylverbindungen weiter zu verarbeitende Base in folgender Weise darstellte:

1800 g Alkohol wurden bei 0° C. mit Ammoniak vollständig gesättigt und mit 200 g Trimethylenbromid versetzt, worauf das gut durchgeschüttelte Gemisch auf fest verschliessbare Flaschen gefüllt und normaler

[1]) Monatshefte für Chemie 1880, 838.
[2]) Ann. 228, 227.
[3]) Berichte XVII, 1799.

Zimmertemperatur ausgesetzt wurde. Nach viertägigem Stehen erkannte ich durch Abdampfen einer Probe zur Trockne, und Lösen des Rückstandes in Wasser, dass das angewandte Bromid bereits zersetzt und die Reaktion in gewünschter Weise vor sich gegangen war.

Es wurde nun der gesamte Alkohol mit dem überschüssigen Ammoniak durch Destillation entfernt, und als gelblich weisse Masse im Rückstand bromwasserstoffsaures Trimethylendiamin neben Brom-ammonium und Bromverbindungen von Niederist näher untersuchter, komplicierter Basen erhalten.

Aus der in Wasser gelösten und mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge zersetzten Salzmasse erhielt ich durch Destillation eine wässrige Lösung des freien Trimethylendiamins neben Ammoniak, das durch längeres Kochen am Rückflusskühler entfernt wurde.

Aus dem mit Salzsäure neutralisierten Destillat schied sich nach Eindampfen zur Konzentration das salzsaure Trimethylendiamin in schönen weissen Krystallen aus, die, getrocknet und mit gepulvertem Ätzkali zerrieben, durch Destillation im Ölbade die freie Base lieferten. Um dieselbe zu entwässern, wurde Ätzkali in Stangen hinzugefügt, dann abdestilliert, das Destillat mit metallischem Natrium zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann, sobald merkliche Einwirkung aufhörte, unter längerem Erhitzen am Rückflusskühler behandelt und wiederum fraktioniert.

Die Eigenschaften des so erhaltenen wasserfreien

Trimethylendiamins stimmen mit den von E. Fischer angegebenen völlig überein. Es siedet bei 137° C., zeigt einen ähnlichen Geruch wie Äthylendiamin, zieht auch wie letzteres begierig Feuchtigkeit aus der Luft an unter Bildung weisser Nebel, geht ferner leicht in kohlensaures Salz über und löst sich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Thionylchlorid und Trimethylendiamin.
Thionyltrimethylendiamin.

Ein Vorversuch zeigte, dass Thionylchlorid auf mit etwas Äther verdünntes Trimethylendiamin bei gewöhnlicher Temperatur unter Zischen und starker Erhitzung sehr heftig einwirkte.

Bei der Reaktion ist ein Überschuss von Thionylchlorid zu vermeiden und mit peinlichster Sorgfalt die Feuchtigkeit der Luft fernzuhalten, da sonst die schon an und für sich geringe Ausbeute noch sehr durch Bildung von Zersetzungsprodukten geschmälert wird.

Dies berücksichtigend, liess ich 2 Mol. (23,8 g) Thionylchlorid, mit 50 ccm völlig wasserfreien Äthers verdünnt, aus einem Tropftrichter ganz allmählich zu 3 Mol. (22,2 g) von Wasser befreiten Trimethylendiamins, das seinerseits mit 300 ccm wasserfreien Äthers versetzt war und mittelst Eiswassers gekühlt wurde, unter ständigem Umschütteln und vollkommenem Luftabschluss zufliessen.

Die Reaktion ging ruhig vor sich, indem zunächst 1 Mol. des Diamins von den 2 Mol. Thionylchlorid in der Weise angegriffen wurde, dass in jede NH_2-Gruppe an die Stelle der beiden H-Atome je ein Thionylrest eintrat unter Freiwerden von 4 Mol. Salzsäure, welche sich ihrerseits mit den noch vorhandenen 2 Mol. des Diamins zu salzsaurem Salz vereinigten:

$$3\ \begin{matrix}CH_2.NH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_2.NH_2\end{matrix} + 2\,SOCl_2 = \begin{matrix}CH_2.N{:}SO\\|\\CH_2\\|\\CH_2.N{:}SO\end{matrix} + 2\ \begin{matrix}CH_2.NH_2.HCl\\|\\CH_2\\|\\CH_2.NH_2.HCl\end{matrix}$$

Das salzsaure Trimethylendiamin fiel als voluminöser, weisser, sofort hellgelb, dann orange und endlich braunrot sich färbender Niederschlag aus, der sich später zusammenballte und fest zu Boden setzte, während das gebildete Thionyltrimethylendiamin in dem Äther gelöst verblieb, der eine rotbraune Farbe annahm.

Nach 10stündigem Stehen wurde schnell der Äther abgesogen, der Niederschlag auf dem Filter gut mit wasserfreiem Äther ausgewaschen und die vereinigten Flüssigkeiten auf die unter Thionyläthylendiamin beschriebene Weise durch Destillation vom Äther befreit. Es hinterblieb eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch. Dieselbe wurde sofort im Vakuum der Fraktionierung unterworfen.

Hierbei destillierten zunächst die letzten Spuren Äther und etwas Thionylchlorid, dann aber bei einer Erhitzung des Ölbades auf 160—165° C., bei 26 mm

Druck und konstant 117° C. eine goldgelbe, klare Flüssigkeit, die sofort in einem bereits vorher gewogenen Kugelröhrchen aufgesogen und zur Schwefelbestimmung verwandt wurde.

0,2291 g Substanz lieferten 0,6380 g $BaSO_4$, entsprechend 0,08762 g S.

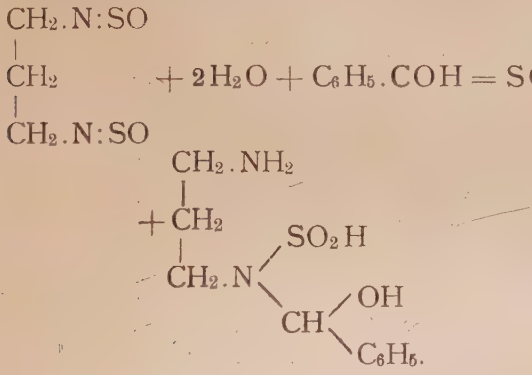
Berechnet:	Gefunden:
S = 38,55 %	S = 38,24 %.

Das so erhaltene Thionyltrimethylendiamin stellt eine etwas stechend, dabei aber angenehm aromatisch riechende, specifisch schwere, dicke Flüssigkeit dar, die, in kaltes Wasser gebracht, zunächst als schweres Öl untersinkt und erst bei längerem Schütteln ganz allmählich unter eigener schwacher Erwärmung von demselben aufgenommen wird, indem es in Diamin und Schwefeldioxyd zerfällt. Ersteres ist in der mit Natronlauge erhitzten wässerigen Lösung an der Blaufärbung von befeuchtetem roten Lackmuspapier, letzteres durch den Geruch zu erkennen.

In einer Eis-Kochsalzmischung von 17° C. gelang es nicht, die Verbindung zum Erstarren zu bringen.

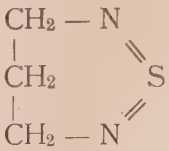
Durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft ging bald eine Zersetzung der Thionylverbindung vor sich zunächst unter Trübung, dann unter Abscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlages, der nichts anderes als Trimethylendithionaminsäure war, die bei längerem Stehen unter Aushauchen von Schwefeldioxyd in die Monothionaminsäure überging und endlich unter noch weiterer Schwefeldioxyd-Abspaltung zu Trimethylendiamin zerfloss.

Thionyltrimethylendiamin, in Alkohol gelöst, gab auf Zusatz von Benzaldehyd unter sehr schwacher Erwärmung und Freiwerden von Schwefeldioxyd beim Reiben mit einem Glasstabe einen weissen Niederschlag, der, auf ein Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, sich seinen Eigenschaften gemäss als die unten näher beschriebene Benzaldehydtrimethylenmonothionaminsäure erwies. Die Bildung dieses Körpers ging nach folgender Gleichung unter Wasseraufnahme aus dem Alkohol vor sich:



Schweflige Säure und Trimethylendiamin.

Leichter als bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf schweflige Säure erschien die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes von der Form:



Behufs Erlangung dieses Körpers stellte ich folgende Versuche an:

I. Trimethylendiamin wurde mit konzentrierter wässriger schwefliger Säure, versetzt und die Lösung im zugeschmolzenen Rohr im Schiessofen auf 160° C. 4 Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit zeigte hierauf äusserlich keine Veränderung. Der ätherische Auszug hinterliess keinen Rückstand. Beim Eindampfen der gesamten Flüssigkeit zur Trockne blieb eine weisse, krystallinische Masse zurück, die sich als schwefligsaures Trimethylendiamin erwies, da einerseits beim Erwärmen mit Schwefelsäure Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat, andererseits beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge angefeuchtetes rotes Lackmuspapier eine starke Blaufärbung erfuhr.

II. Mit wässriger schwefliger Säure gemischtes Trimethylendiamin erhitzte ich in einer Schiessröhre auf 190° C. 8 Stunden lang, wobei eine Gelbfärbung der Flüssigkeit zu konstatieren war. Beim Öffnen der Röhre machte sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Mit Äther ausgeschüttelt, hinterblieb beim Verdunsten desselben kein merklicher Rückstand. Dagegen schied sich beim Eindampfen der wässerigen Flüssigkeit bis auf einen geringen Rückstand, der nach Schwefelammonium roch, eine bräunlich gelbe Substanz in kleinen Schüppchen aus, die, auf ein Filter gebracht, sich nicht in H_2O, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen liess, beim Erhitzen im Reagensglase aber ein Sublimat von Schwefel und einen kohligen Rückstand

ergab. Aus der Mutterlauge hingegen schied sich bei längerem Stehen eine gelbe, krystallinische Masse aus, die auf einer Thonplatte getrocknet wurde. Dieselbe war sehr leicht in Wasser löslich, enthielt keinen Stickstoff und zersetzte sich beim Erhitzen unter starker Verkohlung.

III. Trimethylendiamin, mit wässeriger SO_2 Lösung im Überschuss versetzt und 10 Stunden lang auf 220° C. erhitzt, zeigte Abscheidung von Schwefel.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Trimethylendiamin wie das Äthylendiamin, aber erst bei höherer Temperatur reduzierend auf schweflige Säure einwirkt; ob hierbei intermediär ein Piazthiol ähnlicher Körper von Ringform sich bildet, der vielleicht bei so hoher Temperatur unbeständig, sich sofort weiter zersetzt, muss dahingestellt bleiben.

Schwefeldioxyd und Trimethylendiamin.

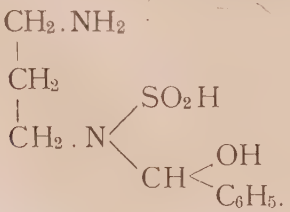
Beim Einleiten von durch Schwefelsäure und Chlorkalcium gut getrocknetem Schwefeldioxydgas in unverdünntes und in Eismischung abgekühltes Trimethylendiamin entstand zunächst ein weisser Niederschlag, der bei überschüssigem Schwefeldioxyd wiederum in Lösung ging. Wurde das Einleiten weiter fortgesetzt, so färbte sich das Ganze gelblich und nahm eine syrupsartige Konsistenz an, bis sich unter starker Erwärmung eine gelbe, gelatinöse Masse bildete, die im evakuierten Exsikkator trotz längeren Stehens über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd nicht trocken zu erhalten war.

Dies Produkt war in Wasser sehr leicht, in Äther dagegen nicht löslich. Die wässerige Lösung zeigte beim Erwärmen den Geruch des Diamins, während, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, Schwefeldioxyd in Freiheit gesetzt wurde.

Einen zweiten Versuch stellte ich in der Weise an, dass getrocknetes Schwefeldioxyd in wasserfreies, mit trocknem Äther verdünntes Trimethylendiamin eingeleitet wurde; es schied sich hierbei sofort eine weisse, nach kurzer Zeit sich gelb färbende knetbare Masse ab, die sich beim weiteren Einleiten des SO_2 nicht veränderte. Dieselbe wurde mit wasserfreiem Äther ausgewaschen und über P_2O_5 aufbewahrt.

Leider liess sich das so erhaltene Produkt auch nicht völlig trocken erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei ersterer Verbindung, nur mit dem Unterschiede, dass letztere nicht ganz so leicht von Wasser aufgenommen wird. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind die beiden Körper identisch.

Benzaldehydtrimethylenmonothionaminsäure.



Dieser Körper lässt sich zunächst, wie oben erwähnt, aus der Thionylverbindung in alkoholischer Lösung erhalten; ferner kann man ihn, von der Thion-

aminsäure ausgehend, darstellen. Hierbei verfuhr ich in folgender Weise:

1 Mol. (1,48 g) Trimethylendiamin, in wenig Alkohol gelöst und mittelst Eismischung gekühlt, wurde mit trocknem Schwefeldioxyd gesättigt, wobei zunächst ein weisser Niederschlag entstand, der beim weiteren Einleiten des Gases wieder in Lösung ging. Der so erhaltenen farblosen Thionaminsäurelösung wurde 1 Mol. (2,12 g) mit Alkohol verdünnten Benzaldehyds hinzugefügt, worauf sich nach längerem Stehen unter schwacher eigener Erwärmung die Benzaldehydtrimethylenmonothionaminsäure als weisse, hygroskopische Masse abschied. Dieselbe, mit Alkohol gut ausgewaschen, wurde über P_2O_5 getrocknet.

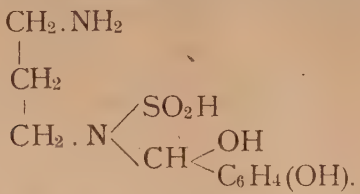
Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig, in Äther, Benzol und Chloroform gar nicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 102° C. Die wässrige Lösung wird bei längerem Stehen langsam, beim Kochen dagegen sofort unter Auftritt von Benzaldehydgeruch gespalten.

Mit Schwefelsäure erhitzt, tritt Zerfall in die drei Komponenten ein, indem SO_2 in Freiheit gesetzt und Benzaldehyd in Tropfenform abgeschieden wird.

Die Analyse ergab in 0,2425 Substanz 0,2424 $BaSO_4$, entsprechend 0,0332 S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,11 %.	S = 13,6 %.

Salicylaldehydtrimethylenmonothionaminsäure.



Äquivalente Mengen mit Schwefeldioxyd gesättigten Trimethylendiamins (1,48 g) und Salicylaldehyds (2,44 g) liessen aus ihrer gelbgefärbten, alkoholischen Lösung selbst bei längerem Stehen die gewünschte Verbindung nicht ausfallen. Erst auf Zusatz von Äther schied sich ein gelbes Pulver ab, das, mit Äther gut ausgewaschen, über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet wurde, sich aber als sehr hygroskopisch erwies. Die von dem so erhaltenen Körper ausgeführte Analyse ergab einen zu hohen Prozentgehalt an Schwefel.

Ich glaubte hieraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass vorliegende Verbindung noch mit freier Thionaminsäure verunreinigt wäre, weshalb ich der ursprünglichen alkoholischen Lösung Salicylaldehyd im Überschuss zufügte, um die Säure so an den Aldehyd als Additionsprodukt zu binden. Mit absolutem Alkohol wurde dann ein zuerst voluminöser, beim schwachen Erwärmen aber sich gut abscheidender Niederschlag erhalten, der nach längerem Stehen mit absolutem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

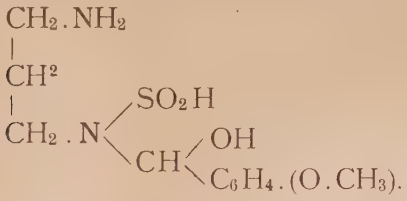
Die Salicylaldehydtrimethylenmonothionaminsäure stellt ein citronengelbes, sehr hygroskopisches Pulver

vom Schmelzpunkt 104° C. dar, welches in Wasser sehr leicht und in heissem Alkohol etwas löslich ist. Die wässrige Lösung zeigt beim Erhitzen den Geruch nach Salicylaldehyd, die alkoholische den nach Schwefeldioxyd. Mit Schwefelsäure tritt Entfärbung der wässrigen, gelben Lösung und beim Kochen sofortige Zersetzung in die Komponenten ein.

Die Analyse lieferte in 0,3860 g Substanz 0,3520 $BaSO_4$ = 0,04834 S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,3 %.	S = 12,52 %.

Anisaldehydtrimethylenmonothionaminsäure.



Dieser Körper schied sich erst nach mehreren Tagen aus einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle mit Schwefeldioxyd gesättigten Trimethylendiamins (1,48 g) und Anisaldehyds (2,72 g) als weisser krustenartiger Bodensatz ab, der durch Auswaschen mit Alkohol von der überschüssigen schwefligen Säure befreit und über Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure getrocknet wurde.

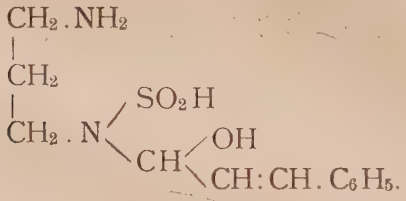
Die Verbindung stellt ein sehr leicht Feuchtigkeit anziehendes Pulver dar, das an freier Luft in ganz kurzer Zeit zu einer syrupsartigen Masse zerfliesst.

Sie ist in Wasser sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung spaltet schon bei gelinder Erwärmung Anisaldehyd ab. Auf Zusatz von Schwefelsäure zerfällt dieselbe vollkommen in Diamin, Schwefeldioxyd und Aldehyd.

Die Analyse zeigte infolge einer Beimischung geringer Mengen von freier Thionaminsäure etwas Schwefel zu viel an.

Versuche, den vorliegenden Körper mit überschüssigem Anisaldehyd in alkoholischer Lösung zu reinigen, misslangen, so dass es unmöglich war, denselben analytisch rein zu erhalten.

Zimtaldehydtrimethylenmonothionaminsäure.



Durch Einwirkung molekularer Mengen Zimtaldehyds (2,64 g) auf mit Schwefeldioxyd gesättigtes Trimethylendiamin (1,48 g) in alkoholischer Lösung schied sich nach kurzer Zeit diese Verbindung als bräunlich gelbes, krystallinisches Pulver ab, welches bei der angestellten Analyse einen etwas zu hohen Prozentgehalt an Schwefel ergab.

Infolgedessen wurde der Körper mit überschüssigem und in Alkohol gelöstem Zimtaldehyd unter schwacher Erwärmung längere Zeit behandelt, dann

mit Alkohol gut ausgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

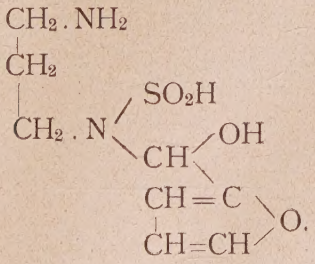
Die Zimtaldehydtrimethylenmonothionaminsäure ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft schon in wenigen Minuten zu einer zähflüssigen Masse. Sie schmilzt nicht ohne Gasentwickelung und Schwärzung, ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol und Äther unlöslich. Die wässerige Lösung lässt Zimtaldehyd beim Stehen ganz allmählich, beim Erwärmen dagegen sofort frei werden.

Mit Alkohol erhitzt tritt unter Freiwerden von Schwefeldioxyd teilweise Zersetzung ein. Beim Kochen mit Wasser wird sie in ihre Komponenten zerlegt. Mit Natronlauge erwärmt erleidet sie auch Spaltung.

Die Schwefelbestimmung lieferte in 0,2024 g Substanz 0,1692 $BaSO_4$, entsprechend 0,02323 S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,85 %.	S = 11,47 %.

Furfuroltrimethylenmonothionaminsäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ein Molekül mit Schwefeldioxyd gesättigten Trimethylendiamins (1,48 g) in alkoholischer Lösung mit etwas

mehr als 1 Mol. (1,92 g) Furfurol versetzt. Es begann sofort die Ausscheidung einer braunen, zähen Masse, die beim Hinzufügen von Äther hart wurde und sich zu einem trockenen Pulver zerreiben liess. Dasselbe wurde mit Äther schnell ausgewaschen und über Ätzkali und Natronkalk getrocknet.

Der so erhaltene Körper stellt ein hellbraunes, hygroskopisches, in Wasser und heissem Alkohol lösliches, in Äther und kaltem Alkohol hingegen unlösliches Pulver dar. Es lässt sich infolgedessen aus konzentrierter, wässriger Lösung durch Alkohol und Äther wiederum als voluminöse Masse zur Fällung bringen.

Sein Verhalten in Lösung und Säuren gegenüber ist ebenso wie das der vorher beschriebenen Verbindungen, nur mit dem Unterschiede, dass beim Kochen der heissen alkoholischen Lösung Schwefeldioxyd in Freiheit gesetzt wird. Der Körper schmilzt nicht ohne Zersetzung.

Die angestellte Analyse ergab in 0,3859 g Substanz 0,3811 g $BaSO_4 = 0,05234$ g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,67 %.	S = 13,56 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis sage ich auch an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und die liebenswürdige Unterstützung mit Rat und That meinen herzlichsten Dank.